



ZINC PLATED TO STEEL AND POLYFUNCTIONAL FILM FOR ZINC AND ZINC ALLOY

Patent number: **JP1156398**
Publication date: 1989-06-19
Inventor: JIYUAN BURUGARORASU FUABUREGAS;
FUEDERIKO RODERASU SORA
Applicant: PUROKOOTTO SA
Classification:
- international: C09D3/80; C09D5/00; C10M111/04; C10M173/02;
C10N10/04; C10N40/22; C10N40/24; C23F11/00
- european: C09D5/00F; C10M111/04
Application number: JP19880113405 19880509
Priority number(s): EP19870500083 19871126

Also published as:

 EP0317684 (A1)
 EP0317684 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP1156398

Abstract of corresponding document: **EP0317684**

1a - "MULTI-FUNCTION PROTECTIVE COATING FOR ZINC COATED STEEL SURFACES AND ITS ALLOYS" including zinc/iron, zinc/nickel, zinc/cobalt, zinc/aluminium and any metal surface, which product is characterized by containing: Copolymers of the group acrylic, vinylacrylic, acrylstirene, and having carboxylic radicals from acrylic and/or methacrylic acids, and Ia = 30-60 mg KOH. The water reducible copolymers containing alcohols and/or glycols and Lubricity additives, of solid nature, in a water dispersion, such as natural or synthetic waxes, graphite, molybdenum sulphide, at a ratio from 1 to 10%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-156398

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月19日

C 10 M 173/02

C 09 D 3/80

5/00

PGA

7921-4H

PPK

7038-4J

1 1 3

7038-4J

C 10 M 111/04

C 23 F 11/00

F-6793-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 スチールにメッキした亜鉛および亜鉛および合金用の多機能膜

⑯ 特 願 昭63-113405

⑰ 出 願 昭63(1988)5月9日

優先権主張 ⑱ 1987年11月26日 ⑲ 欧州特許機構(E.P.) ⑳ 87500083.8

⑳ 発 明 者 ジュアン ブルガロラ ス페인国 08191 バルセロナ ルビ エス/エヌ ソ
ス ファブレガス ナ コバ ソレラ カミノ デ ラ リエラ (番地なし)㉑ 発 明 者 フェデリコ ロデラス ス페인国 08191 バルセロナ ルビ エス/エヌ ソ
ソラ ナ コバ ソレラ カミノ デ ラ リエラ (番地なし)㉒ 出 願 人 プロコート エス. エ ス페인国 バルセロナ ルビ (番地なし)
ー.㉓ 代 理 人 弁理士 長野 光宏
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

スチールにメッキした亜鉛
および亜鉛合金用の多機能膜

2. 特許請求の範囲

1. アクリル系、ビニルアクリル系、アクリル
スチレン系の共重合体および潤滑性添加剤からな
り、該共重合体は、アクリル酸および/またはメ
タクリル酸のカルボキシル基を有し、1aが30
ないし60% KOHで、アルコールおよび/または
はグリコールを含有し水分減量可能な共重合体で、
前記潤滑性添加剤は1ないし10%の割合で、天
然または合成のワックス、グラファイト、酸化モ
リブデンなどの固形のもので水中分散状態で含まれ
ていることを特徴とするスチールにメッキした亜
鉛および亜鉛/鉄、亜鉛/ニッケル、亜鉛/コバ
ルト、亜鉛/アルミニウムその他の金属表面に用

いられる多機能膜。

2. 前記潤滑性添加剤はモンタナワックス、カ
ーナウワックス、ポリエチレンワックス及びポリ
四塩化エチレンワックスのうちから選ばれたワ
ックスを水中に分散した状態で含有している請求
項1記載の多機能膜。

3. 亜鉛族元素、クロム族元素、ジルコニウム
族元素及びバナジウム族元素のうちから選ばれた
多価陽イオンが可溶性錯体の形で添加されてい
る請求項1記載の多機能膜。

4. 多機能膜がグラファイト、マグネタイト、
カーボンブラック、粉状金属のような導電性粒子
を含有する製品である請求項1記載の多機能膜。

5. 前記膜上に腐食保護および/または打抜き
加工用のオイルを塗布した請求項1記載の多機能
膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、スチールにメッキした亜鉛および亜鉛合金用の多機能膜に関するものであり、特にスチールにメッキした亜鉛および亜鉛合金に用いられる一時的な保護膜に係るものであり、本明細書に記載される条件および成分の下で実施され、多機能を有する膜として働くものである。またその特性について下記に述べる。

(従来の技術)

亜鉛メッキされたスチール材は、耐腐食性の要求が高まることにより、日ごとに産業上とりわけ自動車産業においてより広い用途に使われるようになってきている。スチールの表面は通常、亜鉛を電気メッキしたスチール(EC)のように電氣的な手段か、あるいは高温浸漬電気メッキスチール(HDG)のように溶融した亜鉛へ浸漬するという手段のいずれかにより金属亜鉛により被覆され

- 3 -

去ることが非常に難しいことがある。またワックスのような潤滑剤を、この目的に使用したときには、通常使用されるワックスの塗布量(2~4g/㎡)が重いため、除去するのは同様に難しいものとおもわれる。スチールにメッキした亜鉛はその表面がたいていCRSに比べてでこぼこで小孔が形成されていたりすることが知られている。このため、オイルのクリーニングが難しく、その結果として油の除去プロセスをより複雑なものにしている。

亜鉛を電気メッキしたスチールが象徴する利点は、シートの成形作業中に出る亜鉛のくずを取り去るのが容易なことと、さらに重要なことには、固縁部に施こされる亜鉛がたいてい他より厚いことにより粘着性が小さくなる。これは、たやすく摩耗するかあるいは打抜きプレスあるいは他の工具によるはく離を引き起こす。

- 5 -

る。

さらに最近では、1種類以上の金属からなるメッキが行なわれるようになってきている。亜鉛/ニッケルおよび亜鉛/鉄からなるメッキは電気付着により得られ、亜鉛/アルミニウムからなる他のメッキは溶融金属中への浸漬により得られる。焼鈍はHDGの熱処理の1プロセスで、亜鉛/鉄のタイプの合金が金属表面に得られる。

(発明が解決しようとする課題)

このような物質の産業上の利用は冷たいロール状のスチールシートに比べ、金属成形作業(より精密な大きい絞り加工や打抜き加工)においてかなり難しい問題を投げかけている。これは金属表面の平滑さの差異によるものと考えられる。

金属加工とりわけ打抜き加工に特別なオイルを使用しても全く問題は解決しない。というのは金属成形の後、塗装を行なう前にこのような油を取

- 4 -

長期にわたる貯蔵あるいは輸送の間の金属シートの初期の酸化を回避するために腐食抑制剤としてのオイルを用いることが一般的である。抗酸化剤としてのオイルは長い期間にわたって光や雰囲気気にさらされることによりその構造が変化することもある。また、オイルが金属表面の孔内部に物理的に入ってしまうこともある。

そこで、本発明は、金属シートに下記のような特性を与えるような亜鉛メッキしたスチール材用の多機能膜を提供することを目的としている。その特性とは、金属に潤滑性を与えるとともに、摩擦係数を小さくさせることにより金属の形成条件を改良することができること、また油落としにかかる時間および温度が関係するときにはクリーナー(スタンピングオイル除去剤)の操作条件を容易にし、金属表面の清潔さの程度を高めること、金属成形の作業中に亜鉛の破片がはがれるのを防

- 6 -

ぐこと、更に、金属表面を化学的に変化させることなく、金属シートの貯蔵および輸送中の耐腐食性を保護することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明の保護膜は有機共重合体および潤滑性添加剤とからなり、共重合体は遊離カルボキシル基を有するアクリル系、ビニアクリル系、スチレンアクリル系またはニトリルアクリル系の共重合体から選ばれ、潤滑性添加剤は使いすてのフィルムに低い摩擦係数を与えるために添加され、フィルムの“乾燥状態”を変えることのない添加物の中から選ばれる。またこれはグラファイト、硫化モリブデン、炭化カルシウムのような無機化合物および／または天然および合成のワックスのような有機物から選択される。ワックスとしてはモンタナワックス、カーナウバワックス、ポリエチレンワックスの他、ヒドロキ

- 7 -

1 a-30~60 当 KOH の酸度を与えるようなカルボキシル基を樹脂に添加することにより水への溶解性をもたせることができ、ただちにそのポリマーの pH は 8 またはそれ以上にある。この樹脂は、通常アルコール類またはグリコール類から選ばれた溶媒に、50~60% の乾燥固体容量が用いられる。

この混合物に用いられるワックスは前もって水に分散可能に調整されているのが好ましく、従って水に溶解可能な樹脂を混和できる。最終製品は高い水の含有量を有するので燃焼の危険性が低くなっている。この混合物用の典型的なワックスとしては商品名の『ベストワックス』（ケミッシュウェルケ ヒュールズ、AG）『エポレン』（イーストマン コダック）および他には BASF のものが市場でよく知られたものである。

無機質の固体状の潤滑剤を本発明に使用すると

- 9 -

システアリン酸のカルシウム、亜鉛またはリチウムの塩、エチレンオキサイド基およびナイロン、テトロンのようなポリマーを有する／有しない脂肪族アミドなどがあげられる。

また、本発明の膜の成分に、フィルムの耐腐食性を高めるべく共重合体の架橋を行なうための多価陽イオンを添加してもよい。さらにこの成分にフィルムの導電性を高めるための導電性粒子を添加してもよい。それにより接合性が向上する。この導電性粒子はカーボンブラック、マグネタイト、金属粉などから選ぶことができる。

本発明に使用される有機共重合体は溶液重合法により合成される。そしてそれらはエチル、ブチル、エチル-2-ヘキシル アクリレート、ビニルエステル、スチレン、メチルアクリレート、およびアクリル酸、メタクリル酸などのモノマーを含有している。

- 8 -

きには、すぐに沈殿するのを防ぐために揺変性の濃縮剤を用い、あらかじめ水に分散させてから混合物へ添加する。コロイド状シリカ化合物、ジウレタン類などがこの目的に使用される。

この 2 つの主成分により、本発明に記載された特性、つまり摩擦係数を軽減すること、アルカリ性のクリーナーでフィルムが容易に取り除けること、亜鉛のはく離を防ぐこと、亜鉛メッキした金属表面に貯蔵および輸送中の耐腐食性を与えることなどの特性を有する製品を得ることができる。

より高い耐腐食性が要求されるときには、亜鉛、クロムなどのような多価陽イオンを溶解性錯体のかたちで添加すると非常に効果的であることが実験によりわかっている。

もし本発明によるコーティングが金属シート上に 2 g / ml よりも厚く塗布されたときには、この混合物に導電性の成分を加える必要がある。そう

- 787 -

- 10 -

すればコーティングされたシートは接合性を保つ。

上記の導伝性粒子は乾燥固形分の容量に対して2～5%の間でつり合うような割合で使用される。この場合、得られるコーティングの外観は黒っぽくなる。

亜鉛メッキした金属上に一時的にコーティングされた乾燥フィルムの重さは、0.5～5g/mlである。実用の際、本発明の製品を希釈するのに使われる水は選ばれたプロセスにより変化する。そのプロセスは浸漬させ、その後ろがして絞るか、ロールコーティングするか金属ストリップ上に静電噴霧をするものである。

少なくとも0.5g/mlの重さのフィルムである本発明をコーティング膜を備えた亜鉛メッキのスチールストリップはその性能を高めるために結露保護油または特別なスタンピングオイルを塗布される。

- 11 -

係数が小さく、亜鉛片がはく離するのをおさえ腐食から保護し、標準的なクリーナーでこの膜を容易に取り除くことができるということである。

さらに、非常に薄くてもこの膜はこのような特性を果たすことができるという事実は、膜の消費速度が小さいだけでなく、特別なオイルやオイルクリーナーも消耗しないという点で経済的観点からみて最も魅力的な製品になっている。通常使用される電気メッキラインの作業は高速で行なわれているので薄いコーティングを実施する必要があり、さもなければ標準的な乾燥条件ではすべての溶媒を十分に取り除くことができないといったことから実用プロセスにとっても薄いコーティングは有益である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

(発明の効果)

遊離アルコキシシル基を有するアクリル系樹脂を一時的な金属保護膜として用いることは『ガルバノ オーガノ トレイトメンツ デ サーフェス』という技術雑誌のNo 568、557頁に記載されているため既に知られている。

しかしながら、本発明に提唱されているように非常に薄いコーティングとしてこのようなポリマーを使用することは、その耐腐食性の効果が乏しいため実施されていなかった。さらに金属成形のための改良法としてこのようなポリマーを使用することはそれ自身あるいは潤滑性添加物を含む混合物のいずれについても以前には主張されていなかった。

本発明の有機膜は亜鉛メッキされたスチール材の上に施され次のような利点を与える新規な多機能膜を提供するものである。この利点とは、摩損

- 12 -

実施例 1.

共重合体樹脂および潤滑性添加剤とを含んだ本発明による製品

共重合体 (溶液)	40～50%
アンモニア溶液	1.5～2%
ワックス浮濁液	2～10%
脱イオン水	調合用

金属ストリップ上へのアプリケーションプロセスの選び方により乾燥固形分の容量が8～18%になるように製品の水を減らす。

実施例 2.

耐腐食性を高めるために、多価陽イオンを含む本発明および実施例 1 による製品

共重合体 (溶液)	40～50%
アンモニア溶液	1.5～2%
亜鉛鉛体 (または他の陽イオン)	0.5～1.5%

- 13 -

-788-

- 14 -

ワックス浮濁液 2~10%

脱イオン水 調合用

実施例 1 と同様のアプリケーションプロセス

実施例 3 .

接合性をよくするために導伝性粒子も含有して

いる本発明および実施例 1、2 による製品

共重合体 (溶液) 40~50%

アンモニア溶液 1.5~2%

陽イオン錯体 0.5~1.5%

ワックス浮濁液 2~10%

コロイド状グラファイト 1~5%

脱イオン水 調合用

実施例 1、2 と同様のアプリケーションプロセス

上記の混合物から得られる膜の湿度槽に関する

耐腐食性の大きさは次のようなものであった。

(40℃、100% R. H.、DIN 50017)

- 15 -

	油除去剤 の液温度	所要時間
本発明による製品	80~85℃	< 1 分
スタンピングオイル	80~85℃	5 分
製品+スタンピングオイル	80~85℃	2 分
スタンピングオイル	55~60℃	6 分
製品+スタンピングオイル	55~60℃	2~3 分

6ヶ月経過後に再び除去の難易を検査した。

上の表からわかるように、本発明による製品の膜を有する金属シートにオイルを塗布しても、下にある樹脂が溶解するのは妨げられないことが明らかとなった。この事実は光にさらされることによりその構造に化学的な変化を受けることになるかもしれない古いオイルのコーティングを取り除こうとする時や、樹脂合成プロセスを開始するときにもまた大きな助けとなる。

亜鉛メッキされた金属は、成形のしやすさとい

- 17 -

実施例 1 により準備された製品

(1~1.5g/ml) 24 時間

実施例 2 により準備された製品

(1~1.5g/ml) 100 時間

実施例 2 の製品 (0.5g/ml)

+ 保護油 (0.5g/ml) 400 時間

保護油 (1g/ml)

24~48 時間

本発明の製品でコーティングした金属シートにオイルを塗布すると亜鉛メッキしただけの金属シートに直接オイルを塗布したときよりも通常のアルカリ性クリーナーで金属表面からそれらを容易に取り除くことができることがわかった。

次の表は標準的なアルカリ性の油除去剤 (pH = 9.5) を用いたクリーニング操作における時間および温度の削減の可能性を示している。

- 16 -

う点に関しては、その表面の平滑さが一様でないため、容易な金属ではない。

亜鉛メッキしたスチールシートに本発明の製品を使用したものについて潤滑性の改良があるか否かを調べるために、すべり摩擦試験に基いて試験が行なわれた。

この点に関して次のものを参照とする。

"Friction & Wear" I.V. Kragelskil, Butterworths, London 1965, 117-121, "Friction & Wear of Materials" E. Rabinowicz Wiley, N.Y. 1965, 125-142, "Sheet Metal Industry" Liliewodd & Wallace, Vol 41, 1964, 925 頁, "Sheet Metal Industry" Butter and Pope, Vol 44, 1967, 579 頁, "Relationship between Surface Characteristics and Galling Index of Steel Sheet" R.R. Hilsen and L.H. Bermick

上記のすべり摩擦試験に従った静止圧力と動圧

- 18 -

力との間の摩擦比もガリングインデックスを参照としたものである。

摩擦比が1.2以下のすべての値はこの方法では非ガリング材と定義される。本発明の製品を適用した亜鉛メッキしたスチールにこの試験を行ったところ、いろいろな試料について1.2以下の値となった。

本明細書に記載の有機膜は金属シートへ潤滑性を与え、金属成形作業のために特別のオイルを使用しなくてもよいからあるいは最小限におさえることができる。金属ベースへのフィルムの連続性および接着性によりコーティングをすることにより機械の押型にひっかかるのを防ぐことができる。これは、型の圧力の下で押圧されるのを防ごうとする性質が固体にあるのでカルボキシル基の金属に対する反発性によって引き起こされる。

本発明のコーティングがスチールメッキした亜

鉛の表面に潤滑性に関して与える利点は現在成形の難しい材料、例えばステンレス スチールなどの他の材料にも応用できる。

本発明の製品は、連続プロセスの亜鉛メッキスチールストリップに用いるために当初計画されたものであるが、上記材料からなる要素および部品の保護に使用できないという理由は何もない。プロセスは浸漬あるいはスプレーにつづき高温空気による乾燥あるいは同等の手段により乾燥が行なわれる。

本発明の内容について十分述べてきたので、すべての適切な用途について、状況あるいは実施により必要な詳細の変更あるいは修正があったとしても本発明の要旨を変更あるいは修正しない限り本発明とみなされる。

出願人 プロコート エス. エー.

代理人 長野 光 宏



- 19 -

- 20 -

第1頁の続き

⑥Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 173/02
145:12
159:06
125:02
125:22)
(C 10 M 111/04
107:28
103:04)
C 10 N 10:04
40:22
40:24